

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2457572 C2

⑳ Aktenzeichen: P 24 57 572.2-33
㉑ Anmeldetag: 5. 12. 74
㉒ Offenlegungstag: 12. 6. 75
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 9. 89

⑤① int. Cl. 4:
H01L 31/02
G 02 B 5/22
H 01 L 23/30
H 01 L 21/56
G 01 J 1/04

DE 2457572 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
06.12.73 US 422599

⑦③ Patentinhaber:
Polaroid Corp., Cambridge, Mass., US

⑦④ Vertreter:
Splanemann, R., Dipl.-Ing.; Reitzner, B., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Manning, Monis Joseph, Lexington, Mass., US

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 19 54 802
DE-OS 22 57 484
DE-GM 18 24 764
FR 20 46 014
US 37 22 977

US-Z.: J. Opt. Soc. Amer., Bd. 52, 1962, S. 17-19;
US-Z.: Phys. Rev., Bd. 121, 1961, S. 1324-1335;
DE-Firmenprospekt »Farb- und Filterglas für
Wissenschaft und Technik« der Jenaer Glaswerke
Schott u. Gen., Mainz, Ausgaben 1959 und 1970;
US-B.: G. Wyszecki, W.S. Stiles, »Color Science,
Concepts and Methods, Quantitative Data and
Formulas, New York 1967, S. 71,87 u. 88;

⑤④ Optoelektronisches Bauelement und Verfahren zu seiner Herstellung

DE 2457572 C2

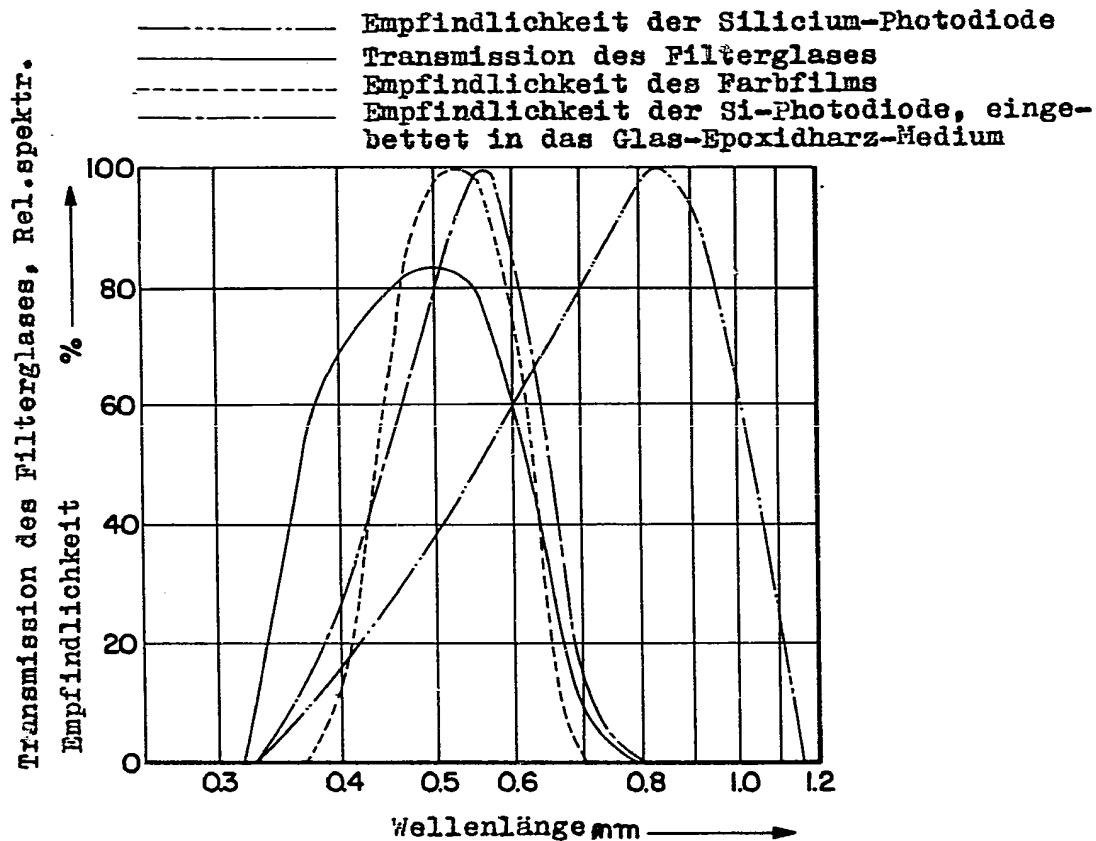


FIG. 1

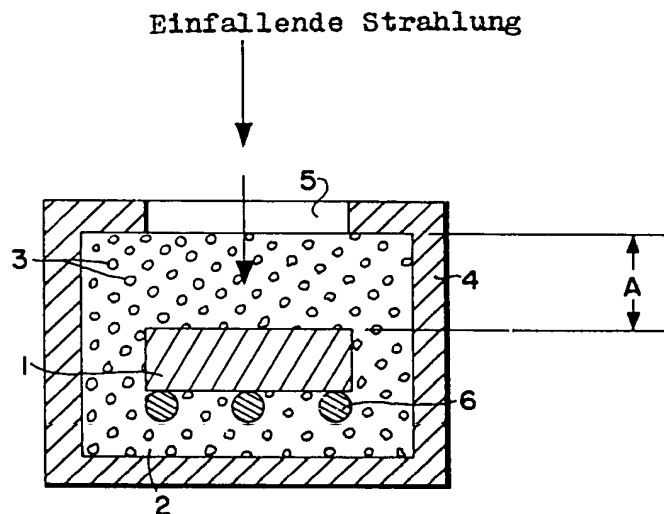


FIG. 2

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem optoelektronischen Bauelement nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Ein derartiges Bauelement ist aus dem DE-GM 18 24 764 bekannt.

Die Verwendung von Filtergläsern zur Abschwächung der Strahlungsenergie mit unterschiedlichen Wellenlängen, die von einer Lichtquelle emittiert wird, entweder gleichmäßig (Neutralfilter) oder selektiv in bestimmten Spektralbereichen (Farbfilter), ist auf optischem Gebiet bekannt. Da beispielsweise die spektrale Empfindlichkeit einer photoelektrischen Zelle, d. h. einer Photo-Voltazelle, einer photoleitenden Zelle, einer Photodiode usw. (nachstehend im allgemeinen als "Photozelle" bezeichnet), ganz verschieden von der des menschlichen Auges oder eines photographischen Farbfilms ist, werden in den meisten Meßvorrichtungen für sichtbares Licht, z. B. in Photometern, photographischen Belichtungsmessern, Densitometern, Colorimetern, Radiometern und dergl., in Verbindung mit der Photozelle gewöhnlich spektrale Korrekturfilter aus Glas verwendet.

Es ist also üblich, ein Filterelement aus Glas oder eine Kombination dieser Elemente im Strahlengang vor der Photozelle anzuordnen, um die spektrale Empfindlichkeit der Photozelle zu "korrigieren". Unter dem Begriff "korrigieren" oder "Korrektur" soll eine Veränderung der spektralen Zusammensetzung der auf eine Photozelle auftreffenden Strahlungsenergie verstanden werden, so daß Übereinstimmung mit einem bestimmten Standard oder Bezugssystem, z. B. der Empfindlichkeit des Auges oder eines photographischen Films, erzielt wird.

Glasfilter hatten bisher die Form von diskreten Elementen, mit einer Schicht oder mit Schichten aus Glas, die in der gewünschten Größe und Form geschnitten und an der Grenzfläche zwischen Luft und Glas vorzugsweise poliert waren, um den optischen Wirkungsgrad möglichst hoch zu machen. Da Glas im Vergleich zu anderen Werkstoffen, wie Polymeren, verhältnismäßig schwierig zu verarbeiten ist, sind die Herstellungsverfahren für Filterelemente aus Glas ziemlich aufwendig, insbesondere im Hinblick auf das Schneiden, Formen und die Endbearbeitung des Elementes. Wenn diese Elemente sehr klein sind, treten weitere Schwierigkeiten bei der Handhabung, Anbringung, Justierung usw. auf. Die Unmöglichkeit, qualitativ minderwertige Schmelzen durch Vermischen mit qualitativ hochwertigeren Schmelzen auszunutzen, wie es bei Glas in Pulverform oder bei polymeren Substanzen möglich ist, ein weiterer schwerwiegender Nachteil bei der bisherigen Verwendung von Filterglas in Form von Platten oder dünnen Scheiben.

Aus der Literaturstelle J. Opt. Soc. America, Bde. 52, Nr. 1, 1962, Seiten 17 bis 19, sind Transmissionsfilter im fernen Infrarotbereich von 25 bis 300 μm bekannt, die kurzwellige Strahlung abschneiden. Diese werden aus Polyäthylenfolien erhalten, die Pulver von Reststrahlen-Kristallen enthalten. Es handelt sich hierbei ausschließlich um salzförmige oder oxidische Kristalle und nicht um Teilchen aus Filterglas.

Gegenstand der nicht vorveröffentlichten DE-OS 22 57 484 ist ein Verfahren zum Erzielen einer steuerbaren Streuung des Lichtes, insbesondere in optischen und photographischen Geräten, wobei eine große Anzahl kleiner optischer Inhomogenitäten, z. B. Glasteilchen, in den Strahlengang eingesetzt werden, wobei deren Dimensionen und Brechzahlen so gewählt werden, daß sie eine wellenlängenabhängige Streuung im wesentlichen ohne Brechungseffekte verursachen. Die Brechungsindizes dieser Teilchen unterscheiden sich also von dem Brechungsindex des sie umgebenden Mediums.

Aus der DE-AS 19 54 802 ist ein optisches Streulichtfilter bekannt, das aus einer strahlungsdurchlässigen Einbettungsmasse und einem darin dispergierten Pulver, dessen Brechzahl sich mit der Wellenlänge stärker ändert als die der Einbettungsmasse, besteht, wobei in einem bestimmten Wellenlängenbereich die Brechzahlen von Einbettungsmasse und Pulver gleich sind. Die Einbettungsmasse soll ein bei der Anwendungstemperatur des Filters festes Material sein. Es handelt sich hierbei also um ein selektives Filter, das nur in einem bestimmten Wellenlängenbereich lichtdurchlässig ist. Als Einbettungsmasse für die Pulverteilchen wird kein Kunstharz verwendet, sondern ein anorganisches salzartiges Material (LiF, KBr usw.). Diese Materialien sind zur Einbettung einer Photozelle nicht geeignet. Um eine homogene Verbindung dieses salzartigen Materials mit den glasartigen oder kristallinen Zusätzen zu erzielen, müssen die Bestandteile bei hohen Temperaturen miteinander verpreßt werden, bei denen eine Photozelle beschädigt wird.

Die FR-PS 20 46 014 betrifft ein Filter für Röntgenstrahlen, bei dem in einem Bindemittel (z. B. einem Epoxydharz) Teilchen eines Materials enthalten sind, die Röntgenstrahlen selektiv absorbieren. Zu diesem Zweck können beispielsweise Metallpulver verwendet werden. Mit Hilfe dieses selektiven Absorptionsmittels soll die Intensität von Röntgenstrahlen bestimmt werden, indem zwei aufeinanderfolgende Messungen durch zwei Filter mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln durchgeführt werden. Es handelt sich also nicht um ein Filterelement, dessen Bestandteile praktisch gleiche Brechungsindizes haben. Außerdem finden sich keine Hinweise über die Einbettung einer Photozelle.

Die US-PS 37 22 977 beschreibt ein Streulichtfilter für den Infrarotbereich. Über die Einbettung einer Photozelle finden sich keine Hinweise. Es handelt sich um die Herstellung eines KBr-Filters wobei die KBr-Kristalle mit einem Mineralöl und dann mit Polyäthylenpulver versetzt werden. Dieses Gemisch wird in einer Form erhitzt und gepreßt, bis das Polyäthylen schmilzt. Anschließend wird das Mineralöl durch ein organisches Lösungsmittel entfernt, worauf der Formkörper erneut erhitzt und gepreßt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein optoelektronisches Bauelement mit einem Filterelement zur Verfügung zu stellen, das die gewünschten optischen Filtereigenschaften eines Glasfilters und die Vielseitigkeit und leichte Handhabbarkeit eines polymeren Materials hat; weiterhin sollen die vorstehend genannten Nachteile der bekannten, ganz aus Glas hergestellten Filter beseitigt werden.

Diese Aufgabe wird durch ein optoelektronisches Bauelement nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Kunstharz Filterglasteilchen mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 μm in einer zur Abschwächung der hindurchgehenden Strahlungsenergie ausreichenden Menge enthält, wobei die Brechungsindizes des Kunstharzes und der Filterglasteilchen innerhalb eines Bereiches von $\pm 0,015$ Einheiten bei einer Wellenlänge von etwa 589,0 nm bis 589,6 nm übereinstimmen.

Die optische Filterwirkung des erfindungsgemäßen optoelektronischen Bauelementes ist vergleichbar der eines solchen mit einem kompakten Glasfilter. Das Bauelement kann leicht gehandhabt und leicht in einen Photometer-Stromkreis eingebaut werden, z. B. in die automatische Belichtungskontrollvorrichtung einer photographischen Kamera. Die Herstellung derartiger Photometervorrichtungen unter Verwendung von Photozellen wird dadurch stark vereinfacht, da die Photozelle und das optische Filterelement gleichzeitig in einer Stufe eingebaut werden können, ohne daß mehrere kleine Bauteile verarbeitet und justiert werden müssen. Weiterhin werden die mit den bisherigen Filterelementen verbundenen optischen Schwierigkeiten ausgeschaltet, z. B. Grenzflächen- und Mehrschichtenprobleme, sowie die Notwendigkeit, die Filteroberflächen zu polieren. Das erfindungsgemäße Bauelement enthält also ein optisches Filterelement, welches die erwünschten spektralen Absorptionseigenschaften von Filterglas besitzt, nicht aber die physikalischen Nachteile der bekannten Glasfilter.

Bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Bauelementes, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie eine bevorzugte Verwendung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist durch die Zeichnung erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine graphische Darstellung der typischen Empfindlichkeitskurven einer Silicium-Photodiode und eines photographischen Farbfilms, die Transmissionskurve eines bevorzugten Filterglases und die "korrigierte" Empfindlichkeitskurve der Silicium-Photodiode, wenn diese in einem Epoxydharz eingebettet ist, in welchem die Teilchen des Filterglases gleichmäßig verteilt sind,

Fig. 2 einen senkrechten Schnitt durch eine eingebettete Photozelle.

Die Art und Weise, wie die Filterglasteilchen physikalisch verarbeitet und im Kunststoff verteilt werden, ist eine wichtige Überlegung, um einen ungehinderten Strahlengang durch das Filterelement zu erzielen. Es sollen entsprechende Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden um zu vermeiden, daß ein Medium mit unterschiedlichem Brechungsindex an der Grenzfläche zwischen Glas und Harz während des Mahlens und während der Verteilung eingeführt wird. Auf diese Weise würde nämlich die Anpassung der Brechungsindizes zwischen Glas und Kunstharz beeinträchtigt werden, und man würde eine wesentliche Verschlechterung der Lichtdurchlässigkeit durch das Filterelement erhalten. Beispielsweise würde ein mit Luft gefüllter Hohlraum zwischen der Oberfläche eines Glasteilchens und dem umgebenden Harz infolge des niedrigeren Brechungsindex von Luft (bezogen auf das Harz) zu einer Ablenkung des Lichtes vom Glasteilchen führen, d. h., das Licht würde nicht hindurchgehen, wie es zur Erzielung des gewünschten Filtereffektes notwendig wäre. Luftblasen im Harz können weiterhin die Festigkeit des Harzkörpers stark erniedrigen. Es ist daher empfehlenswert, das System zu entgasen, beispielsweise indem man das flüssige Harz, die flüssigen Zusätze, das Glas-Harz-Gemisch usw. während des Verteilungsvorganges einem Vakuum aussetzt, um das Einschleppen von Luft zu verhindern. Da die Anwesenheit von Flüssigkeiten, wie Wasser, um die Teilchen ebenfalls zu einer Streuung des Lichtes im Filterelement führen würde, soll das Filterglas unter praktisch feuchtigkeitsfreien Bedingungen gemahlen und dispergiert werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Glasteilchen bei der Herstellung des Filterelementes mit einem Silikon oder Silanisierungsmittel behandelt. Diese Organo-Siliciumverbindungen können durch die Formel $R-Z-Si-R'_3$ dargestellt werden, worin R eine funktionelle Gruppe darstellt, die mit dem Kunststoff reagieren kann, z. B. eine Epoxy-, Vinyl- oder Aminogruppe; Z ist eine niedere Alkylengruppe und R' ist eine organische Gruppe, die mit dem Glas reagieren kann, z. B. ein Ätherrest. Durch eine an der Oberfläche der Glasteilchen stattfindende Reaktion, bei der Hydroxylgruppen durch organische Reste ersetzt werden, die mit dem Kunststoff chemisch reaktionsfähig sind, wird mit Hilfe dieser Verbindungen nicht nur das Wasser von der Glasoberfläche entfernt, sondern es wird auch der Kunststoff mit dem Glas verbunden, wodurch ein ungehinderter Strahlengang von dem einen zum anderen Medium erzeugt wird. Die Behandlung des Glases mit dem Silanisierungsmittel kann auf verschiedenen Stufen des Verfahrens erfolgen, beispielsweise während des Mahlens des Glases, nach dem Mahlen des Glases, jedoch vor seiner Verteilung im Harz, oder das Silanisierungsmittel kann dem Harz selbst oder den zugesetzten Lösungsbestandteilen, z. B. dem Härtungsmittel, zugesetzt werden. Die Menge des Silanisierungsmittels ist unterschiedlich und entspricht vorzugsweise der Menge, die für eine monomolekulare Bedeckung der Glasoberfläche notwendig ist. Im allgemeinen werden hiervon etwa 0,2 bis etwa 0,5%, bezogen auf das Gewicht des Glases, verwendet, obwohl auch größere oder kleinere Mengen möglich sind.

Das Filterglas kann nach üblichen geeigneten Verfahren gemahlen werden, beispielsweise in einer Kugelmühle. Bei derartigen Mahlverfahren kann es allerdings vorkommen, daß Verunreinigungen aus den Kugeln in das Glaspulver gelangen können, durch die das Licht im Filterelement gestreut werden kann. Es werden daher sauberere Mahlverfahren, z. B. mit Luftstrahlen, bevorzugt. Das Glas wird auf eine sehr kleine Teilchengröße im Bereich von etwa 1 bis 10 μm im Durchmesser gemahlen, so daß es sich gut verteilen läßt und gute optische Eigenschaften hat, obgleich ein kleiner Anteil von Teilchen (vorzugsweise weniger als etwa 5%) einen Durchmesser von mehr als 10 μm haben kann. Da die Glasteilchen die Neigung haben, als größere Aggregate zusammenzuhängen, wird vorzugsweise eine Trennung nach der Teilchengröße vorgenommen, beispielsweise mit einer Luftstrom-Klassiervorrichtung; es können aber auch die üblichen Siebverfahren angewendet werden.

Die Beladung des Harzes mit einer größeren Menge von Glasteilchen, beispielsweise mit etwa 30 bis etwa 60 Gew.-% oder mehr, führt zu weitgehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften des ursprünglichen Harzes. Glas ist an sich ein üblicher Füllstoff für Kunstharze, beispielsweise für Epoxydharze, und die Art und die Größe der Wirkungen, die eine bestimmte Menge Glasfüllstoff auf eine bestimmte physikalische Eigenschaft hat, ist in der Kunststofftechnik bekannt und wird hier nicht im einzelnen beschrieben.

Bei einer bevorzugten Verwendung wird das erfindungsgemäße optoelektronische Bauelement in einem automatischen Belichtungsregelungssystem einer photographischen Kamera eingesetzt. Das in dem Kunstharz gleichmäßig verteilte Filterglas wird aufgrund seiner gewünschten spektralen Absorptionseigenschaften ausge-

wählt, um die spektrale Empfindlichkeit der Photozelle der spektralen Empfindlichkeit des zu belichtenden photographischen Films anzugleichen.

Als Photozellen in automatischen Belichtungsregelungssystemen dienen bevorzugt Silicium-Photodioden, die durch eine Reihe von erwünschten Eigenschaften gekennzeichnet sind, z. B. durch die Linearität des Ausgangssignalstromes in bezug auf Änderungen in den Eingangs-Lichtintensitätswerten, durch einen weiten Lichtintensitäts-Ansbereich und durch eine ausgezeichnete Langzeitstabilität.

Eine typische Silicium-Photodiode spricht auf Strahlungsenergie im Wellenlängenbereich zwischen etwa 350 und 1200 nm an, wogegen die Empfindlichkeit eines typischen Farbfilms auf den sichtbaren Bereich des Spektrums, d. h. auf den Bereich von etwa 400 bis etwa 700 nm, begrenzt ist. Wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, die zum Teil die übliche Unstimmigkeit zwischen der Empfindlichkeit einer unkorrigierten Silicium-Photodiode und der Empfindlichkeit eines in der Kamera verwendeten Farbfilms angibt, sollte ein Korrekturfilter mit einer Spitzenabsorption im nahen Infrarot des Spektrums, d. h. von etwa 700 bis 1200 nm, und mit einer hohen Transmission im sichtbaren Bereich von etwa 400 bis etwa 700 nm zusammen mit der Silicium-Photodiode verwendet werden, um deren spektrale Empfindlichkeit in bezug auf den Film zu "korrigieren". Die Transmissionskurve eines besonders bevorzugten Filterglases mit den spektralen Absorptionseigenschaften, die für diese Korrektur notwendig sind, ist ebenfalls in Fig. 1 angegeben. Um die bestmögliche Leistung zu erzielen, ist es erwünscht, daß das ausgewählte Korrekturfilter sowie Infrarotstrahlung absorbiert, daß weniger als etwa 5% des gesamten, durch die Photodiode erzeugten Photostromes auf die Infrarotstrahlung zurückzuführen sind.

Die vorstehend angegebene mangelnde Übereinstimmung der Empfindlichkeiten kann dadurch korrigiert werden, daß man ein optisches Filterelement aus einem Kunststoff, in welchem das ausgewählte Filterglas in Teilchenform verteilt ist, im Strahlengang vor der Silicium-Photodiode anordnet. Die auf diese Weise erhaltene korrigierte Empfindlichkeitskurve der Photodiode ist in Fig. 1 angegeben, und man erkennt, daß diese nun mit der des photographischen Films übereinstimmt. Diese Anpassung der Empfindlichkeiten ist besonders vorteilhaft in Kameras, bei denen photographische Diffusions-Übertragungsprozesse angewendet werden, d. h. bei der sogenannten "Sofortbild-Photographie", da Belichtungsfehler bei der an Ort und Stelle erfolgenden Entwicklung dieses Filmes nicht so leicht ausgeglichen werden können wie bei Filmen, die später im photographischen Laboratorium entwickelt werden.

Obleich die bevorzugten Filterglaswerkstoffe, die mit einer Silicium-Photodiode verwendet werden, eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums und eine hohe Absorption im infraroten Bereich zeigen, kann auch eine gewisse selektive Absorption im sichtbaren Bereich erwünscht sein, um die spektrale Empfindlichkeit der Photozelle und des photographischen Films noch besser aneinander anzupassen. Diese Modifizierung der spektralen Zusammensetzung im sichtbaren Bereich entspricht etwa der bekannten "Farbkorrektur" von künstlichen Lichtquellen, die bei der photographischen Sensitometrie verwendet werden, um die durchschnittlichen Tageslichtbedingungen zu reproduzieren; diese Modifizierung kann auf den Eigenschaften des Filterglases selbst beruhen oder durch den Zusatz von organischen Farbstoffen zum Kunststoff zusätzlich zum Filterglas bedingt sein.

In der photographischen Technik sind in Verbindung mit der Farbtemperaturkorrektur von sensitometrischen Lichtquellen verschiedene organische Farbstoffe bekannt, die auch im Hinblick auf diesen Aspekt der Erfindung brauchbar sind. Diese Farbstoffe werden hauptsächlich aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften im sichtbaren Bereich unterhalb 700 nm ausgewählt, da nur wenige, d. h. praktisch keine, organische Farbstoffe die Eigenschaft haben, einen größeren Anteil der Strahlung im Bereich der Infrarotempfindlichkeit der Silicium-Diode, in welchem das Filterglasmaterial am wirksamsten ist, zu absorbieren. In einer Ausführungsform der Erfindung werden diese organischen "Farbkorrektur"-Farbstoffe in Verbindung mit dem teilchenförmigen Filterglas im Harz verteilt oder gelöst, um die erwünschte Korrekturfiltration für die Photozelle im sichtbaren Bereich zu erzielen. Beispiele für derartige Farbkorrekturfarbstoffe sind die Farbstoffe vom Anthrachinontyp, z. B. die verschiedenen substituierten Aminoanthrachinone, sowie die Farbstoffe vom Phthalocyanintyp.

Die verwendeten organischen Farbstoffe müssen natürlich nicht nur den speziellen spektralen Anforderungen genügen, sondern sie müssen auch lichtecht und gegenüber den bei modernen Formverfahren auftretenden Temperaturen beständig sein; weiterhin müssen sie mit dem verwendeten Harzsystem verträglich sein. Einige geeignete Farbstoffe genügen den vorstehend angegebenen spektralen Anforderungen erst, wenn sie mit dem Kunststoff reagiert haben.

Weiterhin ist darauf hinzuweisen, daß eine typische Silicium-Photodiode keine Empfindlichkeit gegenüber blauem Licht haben kann, die der eines photographischen Farbfilms vergleichbar ist. Da die Photonen mit kurzer Wellenlänge in der Nähe der Oberfläche der Zelle absorbiert werden, und die durch die Photonen erzeugten Elektron-Loch-Paare die Neigung zur Rekombination haben, bevor sie einen verhältnismäßig tiefen p-n-Übergang erreichen, werden sie an dem Übergang nicht getrennt und tragen somit nicht zum Ausgangsstrom der Zelle bei. Es kann daher für photographische Zwecke zur Erhöhung der Bauempfindlichkeit der Silicium-Photodiode erwünscht sein, einen flachen p-n-Übergang zu verwenden.

Die Einbettung der Photozelle im Harz-Glas-Filterelement ist nachstehend näher erläutert.

Die Einbettung eines Bauteils in einer Kunstharzmasse ist in der Elektronik seit langem bekannt, um mechanisch stabilere elektrische Schaltungen, kompakte Bauelemente, eine Miniaturisierung und eine bessere Beständigkeit gegen Einflüsse von außen zu erzielen. Die Grundprinzipien und Arbeitsweisen dieser Technik stehen deshalb für die Durchführung der Erfindung ohne weiteres zur Verfügung. Obleich man auf diesem Gebiet manchmal auch den Ausdruck "Einkapseln" verwendet, spricht man im allgemeinen von "Einbettung", um den vollständigen Einschluß der Photozelle in eine bestimmte gleichmäßige äußere Form anzudeuten, wobei ein großer Volumanteil der vollständigen Packung aus dem Einbettungsmaterial besteht. Ganz gleich, wie man diesen Vorgang bezeichnet, verwendet man hierbei Harze, die bei Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur oder etwas höheren Temperaturen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeführt, d. h. "ausgehärtet"

werden können.

Obwohl die Einbettung durch Gießen oder Verpressen erfolgen kann, zieht man das Preßspritzen- oder Spritzgußverfahren vor, da dieses Verfahren verhältnismäßig wirtschaftlich ist und eine hohe Produktionsgeschwindigkeit ermöglicht. Beim Preßspritzenverfahren wird eine trockene, feste Formmasse in einer Formpresse erhitzt, bis sie plastisch wird, worauf sie unter Druck aus einem Behälter in einen Hohlraum fließt oder übertragen wird, der die Form und die Abmessungen des gewünschten Bauelements hat. Um eine eingebettete Photozelle herzustellen, wird die Silicium-Photodiode, die als "Chip" auf einem Drahtgitter montiert ist, in die Hohlform gebracht, so daß die Formmasse die Photodiode vollständig umgibt, wenn sie aus dem Behälter in die Hohlform übergeführt wird. Die Drähte werden teilweise unbedeckt gelassen, so daß sie als elektrische Leitungen zu einem geeigneten Lichtmeßkreis verwendet werden können. Die so in der Formmasse eingebettete Photodiode bleibt einige Sekunden oder Minuten in der erhitzten Form, bis die Aushärtung beendet ist, worauf sie entfernt wird. Um das Bauteil gegen Feuchtigkeit zu schützen, kann es anschließend beschichtet werden, beispielsweise dadurch, daß es nach dem Siebdruckverfahren, durch Eintauchen usw. mit einem geeigneten Schutzüberzug versehen wird, beispielsweise mit einem Überzug aus einem flüssigen Epoxydharz. Der Feuchtigkeitsschutz kann aber auch durch Überformen mit dem zum Einbetten verwendeten Kunstharz ohne Füllstoff erzeugt werden. Da die Photozelle nicht nur in einer Richtung lichtempfindlich ist, wird dieser Überzug vorzugsweise lichtundurchlässig gemacht, wobei aber ein kleines Fenster direkt über der Photozelle offengelassen wird, so daß die Photozelle nur der gewünschten einfallenden Strahlung ausgesetzt ist.

Die Dicke des Glas-Harz-Mediums über der Photozelle, d. h. die Einbettungstiefe der Photozelle, hängt vom gewünschten Filtergrad und von der Art und Menge des Filterglases und des Harzes ab. Im allgemeinen hat sich eine Dicke von weniger als etwa 2,5 mm, vorzugsweise von etwa 0,75 bis 1,5 mm als ausreichend erwiesen.

Fig. 2 zeigt einen Schnitt durch ein optoelektronisches Bauelement. Eine Photozelle 1 ist in einem Kunstharz 2 eingebettet, das Filterglasteilchen 3 in gleichmäßiger Verteilung enthält. Die gesamte Packung kann mit einem dicht abschließenden Überzug 4 versehen sein, der lichtundurchlässig sein kann, ausgenommen an einem Fenster 5, das über der Photozelle liegt, um störendes Licht möglichst fernzuhalten. Die elektrische Verbindung zu den geeigneten Stromkreisen kann mit Hilfe von Leitungsdrähten 6 erfolgen, die über die Harzmasse hinausragen. Die einfallende Strahlung geht in der dargestellten Weise durch das Fenster 5 hindurch und wird durch die Filterglasteilchen spektral filtriert, bevor sie auf die Photozelle 1 auftrifft, um den gewünschten Photostrom zu erzeugen. Wie schon gesagt, kann die Dicke des mit Glas gefüllten Harzes (Abmessung A) gewöhnlich weniger als etwa 2,5 mm betragen.

Eine bevorzugte Formmasse zum Einbetten dieser Photozelle nach dem Preßspritzenverfahren ist ein Epoxydharz, das Filterglasteilchen aus einem Glas enthält, dessen spektrale Absorptionseigenschaften so sind, daß die Strahlung im nahen Infrarot mit Wellenlängen zwischen etwa 700 und etwa 1200 nm praktisch eliminiert wird und eine selektive Absorption im sichtbaren Bereich von etwa 400 bis etwa 700 nm zum Zweck der "Farbkorrektur" stattfindet.

Obgleich für das Preßspritzenverfahren eine Vielzahl von Epoxydharzen im Handel ist und für das Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden kann, wird gewöhnlich ein Harz vom Typ der Glycidyläther bevorzugt, insbesondere ein Bisphenol-A-Epoxydharz. Das Härtungsmittel, das zusammen mit dem Epoxydharz verwendet wird, bestimmt weitgehend dessen Verarbeitungseigenschaften sowie die Eigenschaften des Endproduktes, wie es an sich bekannt ist. Bei der Durchführung der Erfindung hat sich ein flüssiges Säureanhydrid als Härtungsmittel am geeignetsten erwiesen.

Die vorstehend genannten Epoxydharze zeichnen sich dadurch aus, daß leicht in die "Stufe B", d. h. in den halbgehärteten Zustand, übergeführt werden können. In diesem Zustand ist die Epoxydverbindung ein festes, trockenes Material, das bei mäßiger Erwärmung und Druck leicht flüssig wird. Bei einem typischen Verfahren zur Herstellung einer "Stufe B"-Epoxid-Formmasse kann zunächst das Filterglas in einer praktisch feuchtigkeitsfreien Umgebung gemahlen werden (beispielsweise, indem während des Zerkleinerns die vorstehend angegebene Silikonbehandlung durchgeführt wird); die Mahlung erfolgt bis auf eine Teilchengröße von etwa 1 bis 10 µm. Dann kann dieses Filterglaspulver mit anderen Zusätzen, z. B. dem Härter, gegebenenfalls mit einem organischen Farbkorrektur-Farbstoff usw. vermischt werden, um ein Gemisch von Zusätzen zu erhalten, wobei die Menge des Filterglases etwa 30 bis 60% des Gesamtgewichtes der endgültigen Epoxydharz-Glas-Formmasse ausmacht. Dann kann das flüssige oder geschmolzene Epoxydharz mit dem Gemisch der Zusatzstoffe vermischt werden, worauf das erhaltene Gemisch zum Ingangsetzen der Aushärtung erwärmt und in Schalen gegossen wird. Das viskose flüssige Material wird dann in den Schalen bei erhöhter Temperatur gealtert, bis die Reaktion bis zu einem bestimmten Punkt fortgeschritten ist, der beispielsweise durch einen Fließfähigkeitstest bei einem Standarddruck ermittelt werden kann. Wenn der gewünschte Alterungspunkt erreicht ist, kann das Material auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Verwendung in der Übertragungsform aus den Schalen entfernt werden. Der Ansatz kann aber auch vor dem Formen weiterverarbeitet werden, beispielsweise durch Granulieren, durch Vermischen mit anderen Harzen der Stufe B, durch Verdichtung in anderen Vorformen mit bestimmten Größen und Gewichten usw. Da die Formmassen der Stufe B hygroskopisch sind und bei Feuchtigkeitsaufnahme schlechtere Fließeigenschaften und längere Aushärtungszeiten haben, ist normalerweise ein Schutz gegen Feuchtigkeit zu empfehlen.

Es wurden bereits verschiedene Filtergläser als Korrekturfilter für Photozellen verwendet, die auch als Filterglasteilchen geeignet sind, entweder allein oder in Kombination mit anderen Filtermaterialien, was von den spektralen Absorptionseigenschaften des ausgewählten Filterglases abhängt. Die Form der spektralen Transmissionskurve des Filterglases kann in an sich bekannter Weise beträchtlich variiert werden, was von den Eigenschaften des Glases selbst, der Art und der Menge der verwendeten Färbemittel, der relativen Anteile der Färbemittel, dem Oxydationszustand der Färbemittel (wenn die Färbung durch gefärbte einfache oder komplexe Ionen in einer echten Lösung bedingt ist), den Bedingungen der thermischen Behandlung (wenn die Färbung

durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung des Grundglases bedingt ist) usw. abhängt.

Beispiele für Filtergläser, die in Verbindung mit der vorstehend genannten Silicium-Photodiode besonders geeignet sind, sind das Glas BG-18 der Firma Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Mainz (vgl. Firmenprospekte "Farb- und Filterglas für Wissenschaft und Technik", Ausgaben 1959 und 1979), sowie die Gläser 4784 (4-94) und 9782 (4-96) der Firma Corning Glass Works, Corning, New York [vgl. G. Wysecki und W. S. Stiles, "Color Science, Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas", John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney (1967), Seiten 71, 87 und 88].

Beispiele für Korrekturfilter von Photozellen werden im folgenden erläutert.

Beispiel 1

Ein Photozellen- Filtersystem (Vergleich) wurde dadurch hergestellt, daß eine Glasfilterscheibe aus Jenaer BG-18-Glas direkt über eine Silicium-Photodiode mit den Abmessungen 87×70 mm gelegt wurde. Das Testsystem A enthielt eine identische Silicium-Photodiode, die in der vorstehend beschriebenen Weise in einem Epoxydharz, das 30 Gew.-% BG-18-Filterglasteilchen enthielt, eingebettet war. Das Testsystem B enthielt eine identische Silicium-Photodiode, die in dem gleichen Epoxydharz, dem 60 Gew.-% BG-18-Filterglasteilchen zugesetzt waren, eingebettet war.

Der Photostrom, der durch Bestrahlung der vorstehend genannten Systeme mit einer ausgedehnten Lichtquelle (538 lux, 2850 K) erzeugt wurde, wurde gemessen, und die Ergebnisse (in μA) sind in der Spalte "Gesamt-Photostrom" von Tabelle I angegeben. Dann wurde ein Filter zwischen die Lichtquelle und das System aus Photodiode und Filter eingeschaltet, um die sichtbare Strahlung vor dem Erreichen der Photozelle auszufiltern. Dann wurde der Photostrom, der durch die Infrarotstrahlung allein erzeugt wurde, für jedes System gemessen; die Werte sind in der Spalte "IR-Photostrom" von Tabelle I angegeben. Außerdem ist in Tabelle I die Stärke des Filtermaterials angegeben, durch das das Licht hindurchgehen muß, um die Photozelle jedes Systems zu erreichen.

Tabelle I

| | Stärke (mm) | Gesamt- photostrom (μA) | IR-Photostrom (μA) | % IR-Photostrom am Gesamt- photostrom |
|---------------------------------|----------------|--|------------------------------------|---|
| Vergleich (BG-18-Glasfilter) | 0,53 | 2,00 | 0,05 | 2,5% |
| A (30% BG-18- Epoxyd) | 0,89 | 4,50 | 0,70 | 15% |
| B (60% BG-18- Epoxyd) | 1,02 | 1,58 | 0,02 | 1,3% |

Die vorstehend angegebenen Ergebnisse zeigen, daß die photoelektronischen Bauelemente A und B gemäß der Erfindung eine wirksame Korrekturfilterung für die Photozelle ergeben, wobei der Filtereffekt für das Infrarotlicht vergleichbar dem eines getrennten Filterelements ist, das nur das Filterglas enthält. Man erkennt ferner, daß bei zunehmendem Gehalt an Filterglas im Kunstharz, z. B. bei einer Zunahme von 30 auf 60%, eine wesentliche Schwächung der gesamten, die Photozelle erreichenden Strahlungsenergie und somit eine entsprechende Verminderung des Photostroms erzielt wird.

Beispiel 2

Der Gesamt-Photostrom und der IR-Photostrom wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 für Testsysteme C und D gemessen, die die gleichen Silicium-Photodioden wie in Beispiel 1 enthielten, welche in Epoxydharz eingebettet waren, das 60 Gew.-% Filterglasteilchen aus Corning-Glas No. 4784 (4-94) enthielt. Die Stärke des Epoxydharz-Glas-Mediums vor der Photodiode war im Testsystem D etwa doppelt so groß wie im Testsystem C. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

| | Stärke (mm) | Gesamt- photostrom (μA) | IR-Photostrom (μA) | % IR-Photostrom am Gesamt- photostrom |
|-------------------------|----------------|--|------------------------------------|---|
| C (60% Nr. 4784/Epoxyd) | 1,02 | 4,80 | 1,10 | 23% |
| D (60% Nr. 4784/Epoxyd) | 1,78—2,03 | 2,67 | 0,37 | 14% |

Die in Tabelle II angegebenen Ergebnisse zeigen, daß eine wesentliche Verminderung des Gesamt-Photostro-

mes und des IR-Stromes und eine erhöhte Filterwirkung gegenüber Infrarotstrahlung (Abnahme des Anteils am Gesamt-Photostrom, der der IR-Strahlung zuzuschreiben ist) auf einfache Weise dadurch erhalten werden kann, wenn die Stärke des Harz-Glas-Mediums vor der Photozelle vergrößert wird, ohne daß der Gehalt an Filterglasteilchen verändert wird.

Beispiel 3

Es wurden der Gesamt-Photostrom und der IR-Photostrom wie nach Beispiel 1 für ein Testsystem E gemessen, das die gleiche Silicium-Photodiode wie in den Beispielen 1 und 2 enthielt, welche in Epoxydharz eingebettet war, das 60% Corning Nr. 9782 (4-96)-Filterglasteilchen enthielt. Um zu zeigen, daß die Filterwirkung durch das jeweils verwendete teilchenförmige Filterglas im Harz stark beeinflußt wird, sind die Ergebnisse des Systems B von Beispiel 1 und des Systems C von Beispiel 2 zusammen mit den Ergebnissen des Systems E in Tabelle III angegeben. Alle diese Systeme hatten den gleichen Gehalt an Filterglasteilchen im Harz und die gleichen Stärken und unterscheiden sich nur hinsichtlich des verwendeten Filterglases.

Tabelle III

| | Stärke (mm) | Gesamt- photostrom (μ A) | IR-Photostrom (μ A) | % IR-Photostrom am Gesamt- photostrom |
|-------------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------|---|
| B (60% BG-18/Epoxyd) | 1,02 | 1,58 | 0,02 | 1,3% |
| C (60% Nr. 4784/Epoxyd) | 1,02 | 4,80 | 1,10 | 23% |
| E (60% Nr. 9782/Epoxyd) | 1,02 | 1,16 | 0,03 | 2,6% |

Patentansprüche

1. Optoelektronisches Bauelement mit einer Photozelle, die in einem zugleich als absorbierendes optisches Filterelement wirkenden Kunstharz eingebettet ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz (2) Filterglasteilchen (3) mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 μ m in einer zur Abschwächung der hindurchgehenden Strahlungsenergie ausreichenden Menge enthält, wobei die Brechungsindizes des Kunstharzes und der Filterglasteilchen innerhalb eines Bereiches von $\pm 0,015$ Einheiten bei einer Wellenlänge von etwa 589,0 nm bis 589,6 nm übereinstimmen.
2. Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Filterglasteilchen im Kunstharz etwa 30 bis etwa 60 Gew.-% beträgt.
3. Bauelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz ein Epoxydharz ist.
4. Bauelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxydharz ein Bisphenol-A-Epoxydharz ist, das mit einem Säureanhydrid ausgehärtet ist.
5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke des die Filterglasteilchen enthaltenden Kunstharzes im Strahlengang vor der Photozelle weniger als etwa 2,5 mm beträgt.
6. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz zusätzlich einen organischen Farbkorrektur-Farbstoff enthält.
7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das die Filterglasteilchen enthaltende Kunstharz mit einem Schutzüberzug (4) versehen ist.
8. Bauelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Schutzübergang lichtundurchlässig ist, mit Ausnahme eines im Strahlengang vor der Photozelle angeordneten Fensters (5).
9. Verwendung des Bauelements nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einer photographischen Kamera zusammen mit einem Lichtmeßkreis, der mit der Photozelle (1) elektrisch in Verbindung steht, wobei der Lichtmeßkreis eine automatische Regelung eines Belichtungsregelungsparameters der Kamera in Übereinstimmung mit dem durch die Beleuchtung modulierten Photostrom der Photozelle bewirkt.
10. Verfahren zur Herstellung des Bauelements nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus Filterglas durch Vermahlen erhaltenen Filterglasteilchen gleichmäßig in einem Kunstharz verteilt und die Photozelle in die mit den Filterglasteilchen gefüllte Masse einbettet.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Filterglasteilchen mit einem Silanisierungsmittel behandelt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen